

Efecto del número de capas en las propiedades superficiales de recubrimientos Si/Ti/Zr obtenidos a partir de suspensiones sol-gel

Effect of the number of layers in the coating surface properties of Si/Ti/Zr obtained from sol-gel suspensions

**Jorge Hernando Bautista Ruiz,
Gabriel Peña Rodríguez**

Resumen

Este trabajo muestra la conformación de monocapas, bicapas y tricapas de recubrimientos cerámicos del sistema SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 , sintetizadas por el método sol-gel, utilizando $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ y $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, EtOH, agua, y 2,4 pentanodiona. El estudio se desarrolló en concentraciones 10% Si, 70% Ti y 20% Zr; y 10 % Si, 20 % Ti y 70% Zr. Los recubrimientos cerámicos fueron depositados sobre sustratos de acero inoxidable AISI/SAE 304, mediante la técnica de inmersión (dip-coating). Se determinó la influencia del número de

capas aplicadas al sustrato, en lo referente a propiedades como rugosidad y adherencia de las películas y microdureza de la interfase sustrato-recubrimiento.

Palabras clave: Recubrimiento, acero inoxidable, sol-gel, microdureza, rugosidad, adherencia.

Abstract

This work shows the formation of monolayers, bi-layers, and tri-layers of ceramic coatings of the SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 system,

• Fecha de recepción del artículo: 25-09-2009 • Fecha de aceptación: 21-05-2010.

JORGE HERNANDO BAUTISTA RUIZ. Magister en Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Integrante del Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica GITEC-UFPS. Docente-investigador del Departamento de Física de la Universidad Francisco de Paula Santander, Cucuta, Colombia. Correo electrónico: *jorgebautista@ufps.edu.co*. **GABRIEL PEÑA RODRÍGUEZ** Doctor en Ingeniería de Materiales, Instituto Politécnico Nacional-México. Docente-investigador del Departamento de Física de la Universidad Francisco de Paula Santander, Cucuta, Colombia. Correo electrónico: *ggabrielp@yahoo.com*

* Este artículo es producto del proyecto de investigación: *Recubrimientos cerámicos e híbridos funcionales con resistencia a la corrosión y con propiedades ópticas.*

synthesized by the sol-gel method using $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ and $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, EtOH, water, and 2,4 pentanedione. The study was conducted at concentrations of 10% Si, 70% Ti, and 20% Zr, as well as 10% Si, 20% Ti, and 70% Zr. The ceramic coatings were deposited on substrates of stainless steel AISI/SAE 304, using the immersion technique (dip-coating). The influence of the number of layers applied to the substrate was stated, in terms of roughness and adhesion of the films and micro hardness of the substrate-coating interface.

Keywords: Coating, stainless steel, sol-gel, micro hardness, roughness, adhesion.

Introducción

El desarrollo de la metodología sol-gel ha permitido la obtención de materiales cerámicos y vítreos a partir de suspensiones coloidales o bien mediante la hidrólisis y polimerización de compuestos metal-orgánicos a baja temperatura (Castro, 2003; Brinker y Scherer, 1990; Pierre, 1988).

Los orígenes del sol-gel datan de 1846 (Castro, 2003; Brinker y Scherer, 1990; Pierre, 1988) cuando un químico francés, Jacques Ebelmen, obtuvo de forma accidental un sólido transparente vítreo a partir de la reacción de un éster de ácido silícico con la humedad ambiente. Este nuevo proceso de obtención de vidrios comenzó a desarrollarse en los años setenta por un grupo de científicos entre los que se destacan Rawson en UK, S. Sakka y M. Yamane en Japón, J. Zarzycki en Francia, H. Scholze en Alemania y V. Gottardi en Italia (Castro, 2003; Brinker y Scherer, 1990; Pierre, 1988).

El procedimiento sol-gel es uno de los métodos de síntesis de materiales que presenta gran interés en la actualidad (Brinker y Scherer, 1990; Pierre, 1988; Hech, 1996). Este procedimiento consta de tres partes principalmente: la preparación del sol, su gelación y la eliminación del solvente (Brinker y Scherer, 1990). Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, Inc. ISBN: 0-12134970-5. El sol

puede producirse a partir de una sal inorgánica o un precursor molecular, principalmente metal-alcóxido. En el seno del sistema se forma una red molecular debido a reacciones de poli-condensación, principalmente de especies hidrolizadas y la microestructura que se conforma depende fuertemente de las condiciones experimentales. La hidrólisis del precursor molecular, su reacción con el agua, usualmente se realiza en presencia de un catalizador ácido o básico, el cual permite un control de la velocidad y extensión de la reacción de hidrólisis (Bautista-Ruiz, 2008).

La aplicación de recubrimientos, utilizando por ejemplo la metodología sol-gel, permite alargar la vida útil o extender el límite de uso de los materiales por encima de sus capacidades, manteniendo sus propiedades básicas (Castro, 2003; Bautista-Ruiz 2006). Esto se debe a que los recubrimientos pueden actuar como barreras térmicas y modificar las propiedades del material base, por ejemplo disminuyendo la fricción entre superficies en contacto, etc. Una de las aplicaciones de dichos recubrimientos es la de actuar como barrera anticorrosiva, reduciendo así el contacto de la superficie con el medio ambiente y aumentando con ello la capacidad de utilización del material mediante el aporte de nuevas propiedades a la superficie (Castro, 2003; Bautista-Ruiz 2006).

Los recubrimientos cerámicos, al igual que los recubrimientos poliméricos y metálicos, tienen como objeto crear una barrera que impida el contacto físico o químico del metal con el medio que lo rodea (Bautista-Ruiz, 2006). Estos recubrimientos permiten combinar las propiedades de resistencia mecánica del metal base, con la inercia frente a la corrosión de los materiales cerámicos. Los óxidos cerámicos presentan propiedades singulares, como elevada resistencia al desgaste, baja actividad química, alta resistencia eléctrica y térmica, resistencia al rayado, etc., que los hacen idóneos para actuar como buenos recubrimientos y ofrecen una excelente resistencia frente a los procesos de corrosión, oxidación y desgaste (Taylor; Begeron y Eppler, 1992). En este trabajo se estudió el efecto del número de capas de recubrimiento depositadas sobre el sustrato de acero inoxi-

dable AISI 304, al igual que el desempeño que ofrecen los recubrimientos cuando varía la concentración de los precursores de titanio y zirconio y la respuesta que muestran estas capas frente a propiedades como la microdureza, la adherencia y la rugosidad.

Procedimiento experimental

El procedimiento desarrollado para la conformación de los soles fue el siguiente. Inicialmente se prepararon dos soluciones separadas, la primera de ellas contenía la mitad del volumen del solvente (EtOH), el volumen total del acomplejante (2,4 pentanodiona), el volumen total de precursor de titanio $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ y el volumen total del precursor de zirconio $[\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$. Estas se mezclaron siguiendo el proceso que se indica en la Figura 1. La segunda solución contenía la mitad del volumen de etanol, el volumen total del precursor de silicio $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ y la mitad del volumen de agua. Las dos soluciones se mezclaron teniendo en cuenta que el alcohol cumple el papel de solvente y el agua da inicio al proceso de prehidrólisis del $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

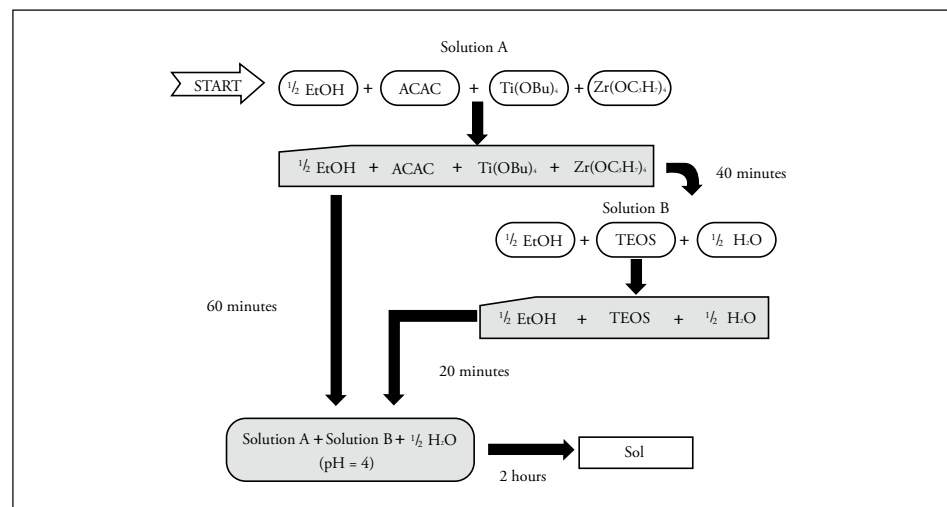
Para obtener una buena miscibilidad de los precursores y por lo tanto buena homogeneización de las soluciones, estas se mezclaron utilizando agitación a 300 r.p.m.

a temperatura de 15 °C, 546 mm Hg de presión y un tiempo de dos horas.

Los sustratos utilizados para depositar el sistema multicomponente $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ fueron chapas de acero AISI/SAE 304 de dimensiones 3,5 cm x 2,50 cm x 0,32 cm, pulidas a brillo metalográfico, desengrasadas empleando un equipo de ultrasonido con acetona y secadas con aire caliente. El paso siguiente fue conformar las películas mediante la técnica *dip-coating*, utilizando una velocidad de extracción de 3,67 cm/min, de los sustratos inmersos en el sol estable previamente conformado, cuya concentración de los precursores era Si/Ti/Zr: 10/70/20 y Si/Ti/Zr: 10/20/70. La Figura 1 muestra el proceso para la síntesis del sol estable (Bautista-Ruiz, 2008).

El conformado de las películas exige que la velocidad de calentamiento sea lenta y que, además, la máxima temperatura de sinterización no sobrepase la temperatura de 400 °C, debido a la sensibilización del sustrato AISI 304, en cuanto a precipitación de carburos de cromo en las fronteras de grano. Adicionalmente, estas condiciones permiten que la eliminación de la parte orgánica que conforman las películas se realice de manera muy controlada para evitar la formación de poros y que la diferencia de dilatación térmica que se presenta en la interfase metal-

Figura 1
Diagrama esquemático para la preparación del sol estable



recubrimiento no favorezca la formación de grietas en las capas.

Debido a las razones anteriormente mencionadas, la etapa de sinterización de las películas es importante debido a que las propiedades finales del recubrimiento, como la uniformidad, la adherencia, la porosidad y los defectos en el recubrimiento, dependen en gran medida de ella. La sinterización de las películas se realizó a una velocidad de calentamiento de 2°C/min, mediante el siguiente programa de calentamiento, según sea el número de capas depositadas:

- *Para monocapas.* Se parte de 20 °C, se eleva hasta los 300 °C y se mantiene a esta temperatura durante una hora. Luego se lleva a 400 °C por media hora y posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente a la velocidad de enfriamiento del horno.
- *Para bicapas.* Se parte de 20 °C, se eleva hasta 100 °C y se mantiene a esta temperatura durante una hora. Después se lleva a 200 °C y se mantiene allí durante media hora, para luego dejarse enfriar a temperatura ambiente a la velocidad de enfriamiento del horno.
- *Para tricapas.* Se parte de la temperatura ambiente y se eleva hasta los 50 °C. Allí se mantiene durante una hora y luego se lleva a 100 °C durante media hora. Finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente a la velocidad de enfriamiento del horno.

Con el fin de determinar la funcionalidad de los recubrimientos obtenidos y el efecto del número de capas depositadas, se realizaron medidas de microdureza del sustrato de acero AISI/SAE 304 y de las películas cerámicas, utilizando para ello un microdurómetro digital modelo HVS 1000 y aplicando una carga de 98 mN durante un tiempo de contacto de veinte segundos.

Para complementar el estudio, se seleccionó el método de determinación de la adherencia de los recubrimientos desarrollado y patentado por la firma Daimler Benz bajo

la norma N° 81, empleando el método de Rockwell C. Para la realización de la prueba se aplicó una carga de 150 kg sobre la superficie recubierta, con el indentador cónico de diamante de 120° de apertura y punta redondeada con un radio de 0.2 milímetros.

Considerando que la rugosidad superficial es el conjunto de irregularidades de la superficie real, definidas convencionalmente en una sección en la que los errores de forma y las ondulaciones han sido eliminados (Bautista-Ruiz, 2006) esta se evaluó utilizando un microscopio metalográfico adaptado a una cámara digital Still MVC-FD 200, a 400 aumentos y un software llamado SPIP “The Scanning Probe Image Processor” versión 3.2.9.0”.

Resultados y discusión

Microdureza

Una vez conformados los recubrimientos con diferente número de capas depositados, se procedió a caracterizar sus propiedades. Inicialmente se obtuvieron los valores de microdureza de los recubrimientos cerámicos conformados de las diferentes concentraciones, así como del sustrato AISI/SAE 304. Estos valores se registran en la Tabla 1, los cuales corresponden al promedio de realizar cinco indentaciones por película. Adicionalmente, se muestran en forma comparativa las variaciones de los valores de microdureza considerando el número de capas aplicadas al sustrato con relación a la variación de la concentración de los precursores del titanio y el zirconio. Del estudio se observa que todas las concentraciones mejoran la microdureza del sustrato y se encontró que el valor más alto corresponde a la tricapa cuya concentración de Si/Ti/Zr era 10, 70 y 20 respectivamente, el cual es un 79,5% mayor que el valor encontrado para el sustrato 249HV. También se aprecia que el menor valor de este parámetro lo reportó la monocapa Si/Ti/Zr, con valores de 10, 20 y 70 respectivamente, siendo un 8,8 % mayor al del sustrato.

De los resultados obtenidos, se observa un aumento de la microdureza en las películas

que tienen una mayor concentración del precursor titanio pero una menor concentración de zirconio, dicho comportamiento puede ser justificado debido a la inestabilidad del precursor $[\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$, el cual reporta una estructura amorfa a temperaturas por debajo de los 600 °C, mientras que el precursor de titanio $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4]$ es homogéneo, no poroso y con alta resistencia mecánica (Sharma; Ramanan y Agrawal, 1994).

Rugosidad

Para la determinación de los valores de rugosidad de las películas cerámicas estudiadas se utilizó el programa SPIP (*Scanning Probe Image Processor* versión 3.2.9.0) y un microscopio metalográfico a 400 X.

En la Tabla 2 se registran los valores de rugosidad del sustrato acero AISI/SAE 304 y los recubrimientos multicomponentes (monocapa, bicapa y tricapa), en sus dos concentraciones. El estudio comparativo de los resultados de rugosidad muestra que para las dos concentraciones Si/Ti/Zr: 10/20/70 y Si/Ti/Zr: 10/70/20, los recubrimientos monocapa presentan los mejores resultados de rugosidad. En la aplicación bicapa, para la concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20, se observa una disminución bastante apreciable en el valor de la rugosidad de la película. Este

efecto se debe a que la segunda capa aplicada homogeniza la superficie dejada por la primera aplicación. Al depositar la tercera capa, para las concentraciones Si/Ti/Zr: 10/70/20 y Si/Ti/Zr: 10/20/70, la rugosidad presentó poca variación.

Adhesión

Para determinar la adherencia de los recubrimientos se utilizó el método desarrollado y patentado por la firma Daimler Benz bajo la norma N° 81.

La carga se aplicó sobre la superficie de la muestra generando una impresión con grandes tensiones inducidas de tracción y compresión a su alrededor; el valor de las tensiones puede superar la energía de adhesión de la interfase sustrato-recubrimiento causando el desprendimiento en algunas zonas.

La Figura 2 muestra el resultado de evaluar la adherencia al sustrato de una monocapa del sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con una concentración Si/Ti/Zr de 10, 20 y 70 respectivamente, y se observan las modificaciones de la película después de realizada la indentación. En la zona contigua a la huella del indentador la textura del recubrimiento sufre modificaciones, no así en zonas alejadas de la huella en las cuales el recubrimiento no sufre ningún cambio. Este resultado

Tabla 1

Valores de microdureza correspondientes a las películas conformadas por el método sol-gel

Concentración Si/Ti/Zr	Microdureza (HV)		
	Monocapa	Bicapa	Tricapa
10/20/70	271	336	359
10/70/20	337	365	447

Microdureza del sustrato AISI/SAE 304 = 249 HV

Tabla 2

Valores de rugosidad correspondientes a las películas conformadas por el método sol-gel

Concentración Si/Ti/Zr	Rugosidad (nm)		
	Monocapa	Bicapa	Tricapa
10/20/70	460	418	418
10/70/20	458	363	368

Rugosidad del sustrato AISI/SAE 304 = 404 nm

también se observa en la Figura 3 para un recubrimiento en bicapa y en la Figura 4 para un recubrimiento en tricapa, con la misma concentración.

En las Figuras 5, 6 y 7 se indican los resultados de adherencia obtenidos al evaluar la concentración Si/Ti/Zr: 10/70/20

considerando la conformación de monocapa, bicapa y tricapa, respectivamente; la evaluación del grado de adherencia de las películas se registra en la Tabla 3. El análisis se centró en evaluar el grado de deterioro del recubrimiento alrededor de la huella y sus zonas contiguas.

Figura 2

Fotografía tomada con microscopio óptico a 400X del entorno de la huella para realizar la evaluación de la adherencia de una monocapa Si/Ti/Zr: 10/20/70

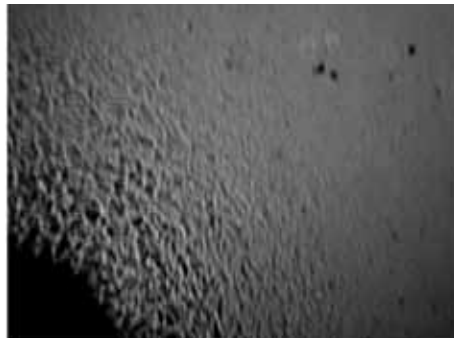


Figura 3

Fotografía tomada con microscopio óptico a 400X de la huella para realizar la evaluación de la adherencia de una bicapa Si/Ti/Zr: 10/20/70

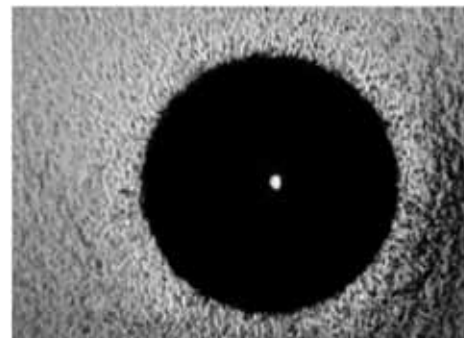


Figura 4

Fotografía tomada con microscopio óptico a 400X de la huella para realizar la evaluación de la adherencia de una tricapa Si/Ti/Zr: 10/20/70



Figura 5

Fotografía tomada con microscopio óptico a 400X de la huella para realizar la evaluación de la adherencia de una monocapa Si/Ti/Zr: 10/70/20

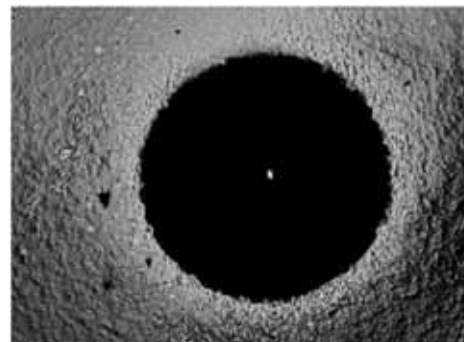


Figura 6

Fotografía tomada con microscopio óptico a 400X de la huella para realizar la evaluación de la adherencia de una bicapa Si/Ti/Zr: 10/70/20

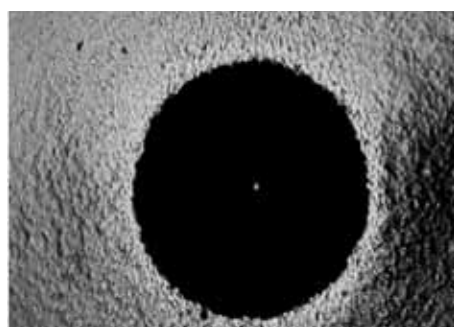


Figura 7

Fotografía tomada con microscopio óptico a 400X de la huella para realizar la evaluación de la adherencia de una tricapa Si/Ti/Zr: 10/70/20



Tabla 3

Grados de adherencia correspondientes a las películas conformadas por el método sol-gel

Concentración Si/Ti/Zr	Monocapa	Bicapa	Tricapa
10/20/70	G2	G2	G2
10/70/20	G2	G2	G2

Los resultados obtenidos para las dos concentraciones estudiadas, a saber, Si/Ti/Zr: 10/20/70 y Si/Ti/Zr: 10/70/20 considerando la conformación de películas en monocapa, bicapa y tricapa, permite concluir –después de realizar la comparación con la carta patrón– que todos los recubrimientos poseen el mismo grado de adherencia G2 el cual se cataloga como de alto grado. Este resultado, aunque comparativo, permite afirmar que los recubrimientos multicomponentes mejoran las propiedades mecánicas del sustrato debido a la formación de fuertes enlaces en la interfase película-sustrato que no permiten la deformación de la película cerámica.

Conclusiones

Aunque el tratamiento de pulido y limpieza que se les realizó a los sustratos fue adecuado, es indispensable optimizar esta etapa del proceso ya que de la calidad de la superficie depende en gran parte una buena conformación de los recubrimientos, una óptima adherencia y la uniformidad de la película, entre otras características, lo cual favorece su funcionalidad como recubrimiento protector anticorrosivo o anti desgaste, por ejemplo.

Al depositar el sistema multicomponente $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ con respecto a monocapa, bicapa y tricapa en sus dos concentraciones estudiadas Si/Ti/Zr: 10/20/70 y Si/Ti/Zr: 10/70/20 sobre el acero AISI/SAE 304, se obtuvo un aumento apreciable de la microdureza del sustrato.

Los análisis de adherencia muestran que los recubrimientos monocapa, bicapa y tricapa presentan grietas alrededor de las huellas con escaso cuarteamiento del recubrimiento, es decir, poseen un grado G2 el cual está ca-

tagado como un alto grado de adherencia. Estos resultados favorecen la funcionalidad como película protectora del sustrato.

Bibliografía

- BAUTISTA-RUIZ, Jorge Hernando (2008). *Estudio electroquímico de recubrimientos tipo sol-gel densificados vía plasma y convencional*. Memorias del Congreso Iberoamericano de Electroquímica, Medellín, Colombia.
- _____ (2006). *Producción y caracterización de capas cerámicas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizadas por el método sol-gel para aplicaciones anticorrosivas*. Tesis de Maestría. Tunja: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.
- _____ (2008). *Conformación de películas delgadas tipo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas*. Tunja: Editorial Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. ISBN: 978-958-660-133-7.
- BRINKER, C. J. y SCHERER, G. (1990). *Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc. ISBN: 0-12134970-5
- CASTRO, María Yolanda (2003). *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel*. España: Universidad Autónoma de Madrid.
- DAVIES, L. E.; BONINI N. A.; LOCATELLI, S. y GONZO, E.E. (2005) *Characterization and catalytic activity of zirconium dioxide prepared by sol-gel*. *Latin American Applied research* 35: 23-28.
- HECH, L. (1996). *Science of ceramic chemical processing*. John Wiley & Sons, Inc.
- PIERRE, Alain (1988). *Introduction to sol-gel processing*. USA: Kluwer Academic Publishers.

- SHARMA P. K.; RAMANAN A. y AGRAWAL, D. C. (1994). *Mechanical effect on the stabilization of sol derived from Ti(i-OBu)₄*. *Journal of materials science letters*. Vol. 13 No. 15. 1106-1107.
- TAYLOR, T.A.; BEGERON, C. y EPPLER, R. A. (1992). *Ceramic coatings, 9th. Metal Hand-Book*. Vol. 5. Am. Society for Metals USA.